

## STUDI KINETIKA REAKSI PEMBUATAN POLIGLISIDIL NITRAT DARI GLISEROL

Erna Astuti<sup>1</sup>, Supranto<sup>2</sup>, Rochmadi<sup>2</sup> dan Agus Prasetya<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Teknik Kimia, Universitas Ahmad Dahlan  
Kampus III: Jl. Prof. Dr. Soepomo, Janturan, Yogyakarta 55164  
No telp. 08122645918, email : erna\_uad@yahoo.com

<sup>2</sup>Jurusan Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada  
Jl. Grafika 2 Kampus UGM Yogyakarta 55281

### Abstract

*Biodiesel production from vegetable oil will produce glycerol as by-product about 12% of the biodiesel production. The amount of glycerol that was produced needed alternative way to handling immediately so as to not become the waste that polluted the environment. One of the solution was to process glycerol to polyglycidyl nitrate (PGN). Basic knowledge of engineering is able to analyze and exploit fundamental reactions in production of polyglycidyl nitrate so as the polyglycidyl nitrate industry was very potential to be constructed and operation in Indonesia. The design of polyglycidyl nitrate industry needs technical information about the reaction of glycerol to polyglycidyl nitrate. The polyglycidyl nitrate production could be carried out in a three neck round bottom flask equipped with a motor stirrer, thermometer, addition funnel and nitrogen purge. The flask is charged with glycerol and nitric acid 5% - 90% with the molar ratio of nitric acid and glycerol is in a range of 4:1 to 5:1. The reaction typically requires at least about 4-6 hours with the reaction temperature is 0 °C to 25 °C. The nitration reaction is conducted in the presence of heat sink medium such as methylene chloride, chloroform and or dichloroethane. Further to neutralize nitric acid and cyclization of dinitroglycerin, added to a solution of sodium hydroxide. The reaction continued at temperatures at below 25 °C. The polymerization reaction is a cationic polymerization process conducted using a polyol initiator, Lewis acid catalysts and organic solvents such as methylene chloride, chloroform or dichloroethane. At the beginning, initiator-catalyst complex lasts for the presence of solvent or water. Glycidyl nitrate was added dropwise during reaction. To design of polyglycidyl nitrate industry it is needed immediately a research program to study the mechanism of the reaction of glycerol to polyglycidyl nitrate to determine the optimum condition for production polyglycidyl nitrate from glycerol. Correlation between process condition and kinetics of reactions can be generated from the result of the laboratory experiment. This information is used to calculate design constant that is need to produce polyglycidyl nitrate. At this time the research of polyglycidyl nitrate is being carried out in Gadjah Mada University.*

*Keywords : polyglycidyl nitrate, kinetics of reactions, design constant*

### Pendahuluan

Cadangan minyak yang dimiliki Indonesia semakin terbatas karena merupakan produk yang tidak dapat diperbaharui. Oleh sebab itu dilakukan upaya untuk mencari bahan bakar alternatif yang dapat diperbaharui dan ramah lingkungan. Salah satu energi alternatif adalah biodiesel. Pada industri biodiesel terbentuk dua produk, yaitu metil ester (biodiesel) dan gliserol.

Gliserol yang diperoleh biasanya memiliki kemurnian sekitar 80 – 88 % dan dapat dijual sebagai gliserol kotor (Haryanto, 2002). Dari 5,15 juta hektar perkebunan kelapa sawit dihasilkan 15 juta ton CPO, sebesar 1,4 juta ton digunakan sebagai biodiesel, sementara sebesar 10-15 persennya atau 140 ribu ton adalah produk sampingan berupa gliserol (BPPT, 2007) Data lain menyebutkan per 100.000 ton CPO dapat dihasilkan 100.000 ton BMS dan 12.000 ton gliserol sebagai produk samping per tahun (Goenadi, 2004). Dengan asumsi gliserol yang dihasilkan

sebesar 12% biodiesel, maka pada tahun 2011 nanti akan diperoleh gliserol sebagai hasil samping industri biodiesel sebesar 5.400 kL/hari atau 1.750.000 ton/tahun. Besarnya gliserol yang dihasilkan memerlukan alternatif penanganan segera sehingga tidak menjadi limbah yang mencemari lingkungan.

Hasil samping gliserol dari industri biodiesel yang melimpah ini bisa dinitrasi menghasilkan 1,3 dinitro gliserol. Jika direaksikan dengan natrium hidroksida 30% berlebih, 1,3 dinitrogliserol menjadi glisidil nitrat yang dikenal dengan nama "glin". Reaksi polimerisasi kation glisidil nitrat dengan katalis asam Lewis menghasilkan poli glisidil nitrat (PGN). Pengolahan gliserol menjadi poli glisidil nitrat merupakan solusi bagi keberadaan gliserol sebagai hasil samping industri biodiesel. Penelitian ini perlu segera dilakukan sehingga gliserol tidak menjadi limbah yang mencemari lingkungan.

Pengembangan ilmu tidak bisa dilepaskan dengan perkembangan kemajuan masyarakat. Strategi pengembangan ilmu tidak hanya berdasar pada nilai guna suatu ilmu, tetapi juga maknanya bagi kehidupan masyarakat (Wibisono, 1982). Oleh karena itu terdapat urgensi untuk mengembangkan ilmu yang tidak sekedar teori-teori belaka, namun juga ada realisasi teori dalam praktek dan hasil-hasil yang dapat dimanfaatkan oleh masyarakat. Ilmu-ilmu yang mendasari keteknikan di Indonesia mampu menganalisis dan mengeksplorasi reaksi-reaksi dasar untuk membuat poli glisidil nitrat, sehingga industri poliglisisidil nitrat sangat berpotensi untuk dibangun di Indonesia. Perancangan pabrik poliglisisidil nitrat memerlukan informasi teknik tentang reaksi gliserol menjadi poliglisisidil nitrat (PGN).

### Tinjauan Pustaka

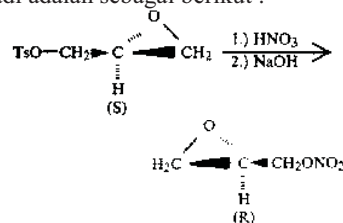
Gliserol, produk samping industri biodiesel bisa lebih berguna menjadi bahan baku lain seperti kosmetik serta industri plastik dan lapisan (Pusat Data dan Informasi Departemen Perindustrian, 2007). Berbagai proses untuk mensintesa gliserol menjadi produk lain yang lebih bernilai dikemukakan oleh Pagliaro dan Rossi (2008). Nitirasi gliserol menghasilkan dinitrogliserin yang dapat disintesa menjadi glisidil nitrat (Davis, 1943). Reaksi polimerisasi kation glisidil nitrat dengan katalis asam Lewis menghasilkan poli glisidil nitrat (PGN). Poliglisisidil nitrat adalah bahan untuk binder propelan dan bahan peledak.

Binder yang digunakan biasanya berupa polimer non energetik seperti poli kaprolaktan, poli etilen glikol dan poli butadiena. Sejak tahun 1950'an diperlukan untuk mengembangkan *energetic binder* dengan sifat mekanik yang memuaskan untuk menyediakan binder yang lebih aman pada higher energy level dan untuk meningkatkan *energy level* atau *specific impulse* dalam sebuah formulasi propelan. Nitroselulosa bisa berfungsi sebagai *energetic polymer binder*, namun nitroselulosa memiliki sifat mekanik yang tidak dikehendaki. Alternatifnya adalah dengan mengkombinasikan *conventional non energetic polymer binder* dengan *energetic plasticizer* seperti nitrogliserin, butanatriol trinitrat, dan trimetiloleatana trinitrat sebagai upaya menyempurnakan sifat mekanik. Selanjutnya digunakan *glycidyl acid polymer* dan *poly(oxytane)* sebagai *energetic polymer*. Masalahnya *polioxytane* mempunyai kecenderungan sifat mekanik kurang dari yang diharapkan, terutama untuk *rocket motor propellant*. Terdapat kesulitan menyediakan binder yg mempunyai *stress capabilities* cukup. Sedangkan dari epiklorohidrin menjadi poli epiklorohidrin yang selanjutnya dikonversikan menjadi *glycidyl acid polymer* prosesnya tidak sederhana dan diperlukan reagen yang relatif mahal. Sejak itu dikenal PGN sebagai *energetic prepolymer* (Willer dkk, 1992a). Willer dan McGrath (1997) membuat propelan dengan binder poliglisisidil nitrat 60 – 85 % b/b ,

oksidator ammonium nitrat dan bahan tambahan sejumlah kecil aluminium dan atau boron. Peneliti yang sama (1998) membuat propelan dengan binder poliglisisidil nitrat, oksidator ammonium nitrat dan bahan bakar aluminium atau magnesium.

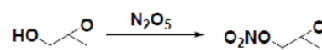
Poliglisisidil nitrat pertama kali dibuat oleh Thelan dkk di awal tahun 1950-an. Polimerisasi glisidil nitrat dilakukan dengan variasi katalis asam Lewis. Pembuatan PGN dapat dilakukan secara *batch* maupun secara kontinyu. Willer dkk (1992) memproduksi PGN dari glisidil nitrat secara *batch*. Highsmith dan Johnston (2005) mengajukan pembuatan glisidil nitrat dari gliserol, asam nitrat dan kaustik secara kontinyu dengan berbagai alternatif kombinasi reaktor dan dekanter. Proses ini mempunyai beberapa kelebihan antara lain menghasilkan yield tinggi (50 % - 90 %), reagen yang dipergunakan tidak mahal dan secara komersial tersedia, dioperasikan pada suhu 0 – 25 °C sehingga mengurangi biaya alat pereaksi pada suhu rendah (proses lainnya beroperasi pada suhu -70 °C sampai -10 °C) , dan tidak perlu distilasi untuk proses pemisahan sehingga lebih aman. Proses ini tidak menghasilkan limbah yang tidak diinginkan karena pelarut dan glisidil nitrat bisa dipisahkan.

Glisidil nitrat dihasilkan dari berbagai proses. Willer dkk (1992b) membuat glisidil nitrat dari glisidil tosilat. Glisidil tosilat direaksikan dengan larutan asam nitrat 70 % pada suhu 10 °C, selanjutnya direaksikan dengan larutan natrium hidroksida pada suhu 10 °C atau kurang. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Gambar 1. Reaksi pembuatan glisidil nitrat dari glisidil tosilat

Pembuatan glisidil nitrat dari hydroxyalkyl-substituted cyclic ether seperti glisidol dan nitrogen pentoksida (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) diajukan oleh Paul dkk (1992) dengan reaksi :

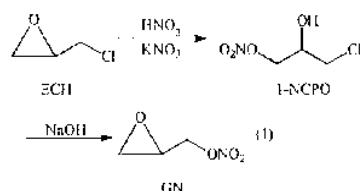


Gambar 2. Reaksi pembuatan glisidil nitrat dari glisidol

Proses berlangsung kontinyu dengan N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> berlebihan 10%. Waktu tinggal campuran dalam reaktor sekitar 5 detik. Produk keluar dari vessel pada suhu 16 – 18 °C. Yield produk organik (diidentifikasi sebagai glisidil nitrat) berbasis glisidol sebesar 97%. Desai dkk (1996) juga membuat glisidil nitrat dari glisidol dan N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Untuk mengatasi panas yang ditimbulkan dan reaksi samping menghasilkan

nitrogliserin, digunakan *flow reactor*. Dari proses ini diperoleh glisidil nitrat dalam pelarut diklorometan dengan *yield* yang sangat tinggi (>95%) dan kemurnian >99%. Reaksi berlangsung dalam hitungan detik dan keluaran reaktor segera didinginkan dengan larutan berair karbonat.

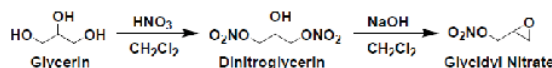
Cheun dkk (1997) membuat glisidil nitrat dari epiklorohidrin, campuran larutan  $\text{HNO}_3$  60%- $\text{KNO}_3$  dan larutan  $\text{NaOH}$  20% :



**Gambar 3. Reaksi pembuatan glisidil nitrat dari epiklorohidrin**

Reaksi dijalankan pada suhu  $0^\circ\text{C}$ . Setelah diaduk semalaman dengan suhu  $20-25^\circ\text{C}$ , dilakukan pemisahan fase yang dilanjutkan distilasi vakum untuk memisahkan produk dari limbah.

Higsmith dkk (2002) mereaksikan gliserol dengan asam nitrat dan natrium hidroksida untuk mendapatkan glisidil nitrat. Reaksi yang terjadi :



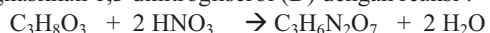
**Gambar 4. Reaksi pembuatan glisidil nitrat dari gliserol**

Reaksi pembuatan poli glisidil nitrat (PGN) dari gliserol merupakan reaksi seri dengan tiga langkah reaksi yaitu :

- reaksi gliserol dan asam nitrat menjadi 1,3 dinitrogliserol
- reaksi 1,3 dinitrogliserol dan natrium hidroksida menjadi glisidil nitrat
- reaksi glisidil nitrat menjadi poli glisidil nitrat

#### a. Reaksi gliserol dan asam nitrat menjadi 1,3 dinitrogliserol

Nitrasi didefinisikan sebagai reaksi antara *nitrating agent* dan senyawa organik, yang memasukkan satu atau lebih gugus nitro ( $-\text{NO}_2$ ). Nitrasi gliserol (A) dengan asam nitrat (B) menghasilkan 1,3 dinitrogliserol (D) dengan reaksi :

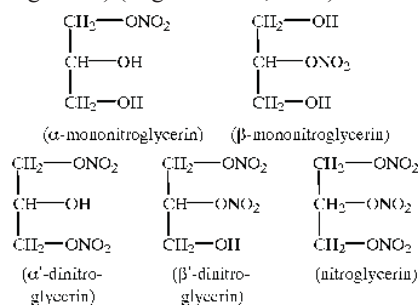


Nitrasi gliserol bisa dilakukan dengan berbagai agen penitrasi : asam nitrat 90%, asam campuran (asam nitrat dan asam sulfat), asetil nitrat, garam ion nitronium seperti  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ ,  $\text{NO}_2\text{ClO}_4$ , dan atau  $\text{N}_2\text{O}_5$ ; trifluoroasetat anhidrat (TFAA) dengan ammonium nitrat, asam nitrat dan atau reagen Crivello. Rasio antara agen penitrasi dan gliserol berkisar 4:1 dan 5:1. Reaksi berlangsung antara  $0-25^\circ\text{C}$ , biasanya sekitar  $10-20^\circ\text{C}$ . Reaksi berjalan sekurang-kurangnya 4 jam, biasanya minimal 6 jam dan menghasilkan sekurang-kurangnya 50% mol

dinitrogliserin (Higsmith dkk, 2001; Higsmith dkk, 2002; Anderson, J.S. and Martins, L.J, 2004).

Pada saat awal, asam nitrat dimasukkan bersama-sama dengan pelarut organik seperti diklorometana (metilen klorida) atau dikloro etana. Fungsi pelarut adalah untuk keamanan proses. Ke dalam tangki dialirkan udara yang berfungsi membantu reaksi dan menghilangkan gas yang tidak diinginkan seperti  $\text{NO}_x$ , yang mungkin terbentuk dari reaksi samping. Dari reaksi yang dijalankan, dihasilkan campuran yang mengandung 1,3 dinitro gliserol, air dan asam nitrat yang tidak bereaksi (Higsmith, T.K and H.E. Johnston, 2005).

Nitrasi menghasilkan 5 produk : trinitrogliserin (nitrogliserin), 2 isomer mononitrogliserin ( $\alpha$  mononitrogliserin,  $\beta$  mononitrogliserin) dan 2 isomer dinitrogliserin ( $\alpha'$  dinitrogliserin  $\beta'$ , dinitrogliserin) (Higsmith dkk, 2002).



**Gambar 5. Hasil nitrasi dari gliserol dan asam nitrat**

Reaksi yang terjadi merupakan reaksi heterogen dimana ada dua fase cair yang terlibat, yaitu fase organik dan fase anorganik. Menurut Lascaray (1949) reaksi hidrolisis minyak berlangsung di fase organik. Dengan pendekatan reaksi hidrolisis, maka reaksi nitrasi gliserol menjadi 1,3 dinitro gliserol dianggap berlangsung di fase organik, yaitu di gliserol.

Pada reaksi nitrasi gliserol menjadi 1,3 dinitro gliserol, kecepatan proses keseluruhan dipengaruhi oleh kecepatan difusi dan kecepatan reaksi kimia. Kecepatan yang paling rendahlah yang menentukan atau mengontrol kecepatan reaksi keseluruhan.

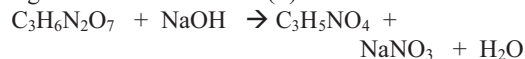
Kecepatan reaksi sangat dipengaruhi oleh suhu sesuai dengan persamaan Arrhenius :

$$k_1 = A_1 \exp(-E_1 / RT)$$

Kecepatan perpindahan massa tidak terlalu dipengaruhi oleh suhu. Pengaruh suhu pada sifat-sifat fisis cairan tidaklah besar (Walas, 1959).

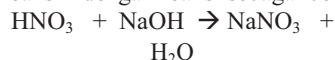
#### b. Reaksi 1,3 dinitrogliserol dan natrium hidroksida menjadi glisidil nitrat

Selanjutnya produk dari reaksi di atas yang mengandung 1,3 dinitrogliserol (D) direaksikan dengan natrium hidroksida (F) berkadar 25 - 30 % :



Siklisasi dinitrogliserin menjadi glisidil nitrat dilakukan dengan keberadaan inorganic hydroxide

seperti natrium hidroksida, potasium hidroksida dan lithium hidroksida (Anderson and Martin, 2004). Reaksi dijalankan pada suhu 0 °C, lebih disukai pada suhu 24 °C. Untuk proses *batch*, *yield* gliserol menjadi glisidil nitrat berkisar antara 50 % sampai dengan 60 % (Highsmith dan Johnston, 2005). Keberadaan natrium hidroksida selain bereaksi dengan 1,3 dinitro gliserol adalah menetralkan asam nitrat sisa reaksi I dengan reaksi sebagai berikut :

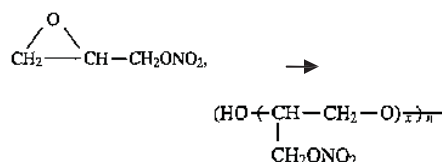


Setelah pengadukan dilakukan selama 1-3 jam pada suhu kamar, campuran diekstraksi 3 kali dengan eter, metilen kloride atau MTBE. Selanjutnya produk yang dihasilkan dipisahkan antara glisidil nitrat dan dikloro metan di satu fase dengan larutan garam di fase lain, dikeringkan, difiltrasi dan dievaporasi (Willer dkk, 1992a).

Proses pembuatan glisidil dengan cara pertama menghasilkan sekurang-kurangnya 50% mol glisidil nitrat. Sedangkan cara kedua mendapatkan 44 gram glisidil nitrat dari 70 gram gliserin. Sedangkan cara ketiga menghasilkan 75,3 gram nitrat dari 92 gram gliserin (Anderson, 2002).

### c. Reaksi glisidil nitrat menjadi poli glisidil nitrat

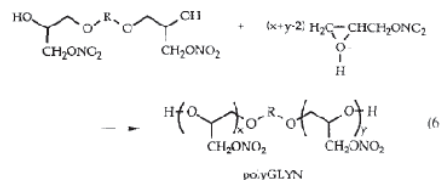
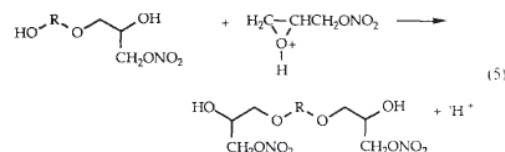
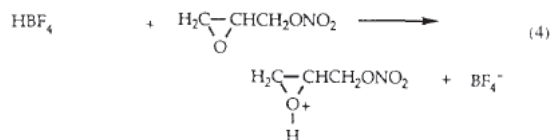
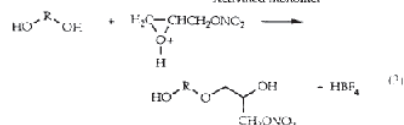
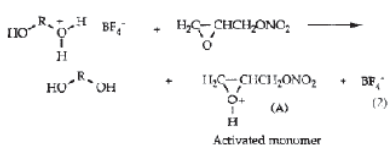
Untuk mendapatkan poli glisidil nitrat dilakukan reaksi polimerisasi glisidil nitrat. Reaksi yang terjadi termasuk jenis polimerisasi kation dengan inisiator polyol dan katalis asam. Reaksi dijalankan dengan metode polimerisasi larutan menggunakan pelarut organik seperti diklorometana (metilen klorida) atau dikloro etana. Reaksi yang terjadi adalah :



glisidil nitrat                      poli glisidil nitrat

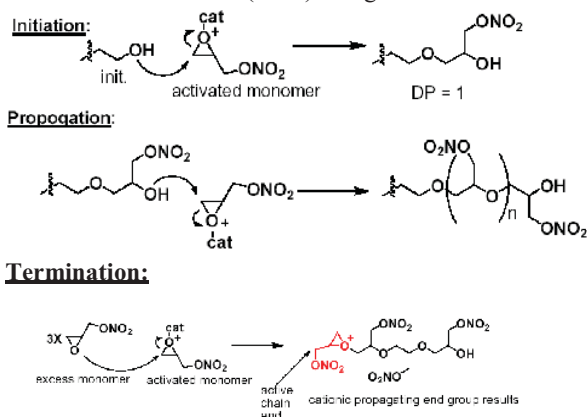
**Gambar 6. Reaksi polimerisasi glisidil nitrat menjadi PGN**

Desai dkk (1996) melakukan reaksi polimerisasi dengan katalis  $\text{HBF}_4$ , dengan mekanisme reaksi :



**Gambar 7. Mekanisme reaksi polimerisasi PGN menurut Provatas**

Mekanisme reaksi polimerisasi glisidil nitrat menurut Paraskos dkk (2004) sebagai berikut:



**Gambar 9. Mekanisme reaksi polimerisasi PGN menurut Paraskos**

Jenis katalis asam lewis berupa  $\text{BF}_3$ ,  $\text{HBF}_4$ , dan trietiloksonium heksafluorofosfat (TEOP), maupun  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{BF}_3\text{:THF}$ ,  $\text{BF}_3$  (gas),  $\text{PF}_5$  dan  $\text{SbF}_5$  (Willer dkk, 1992a; Highsmith dkk, 2002; Paraskos dkk,

2004). Katalis asam lewis membentuk preinitiator complex/kompleks katalis-inisiator dengan polyol. Contohnya butanadiol membentuk kompleks dengan boron trifluoride ( $\text{BF}_3$ ) (Highsmith dkk, 2002).

Polyol initiator yang dipekerjakan umumnya mempunyai *hydroxyl group* dari the polyol unhindered. Polyol lebih disukai berupa diol seperti etilen glikol, propilen glikol, 1,3 propanediol dan 1,4 butanediol. Triol berupa gliserol, trimetilol propane, dan 1,2,4 butanetriol. Sedangkan contoh dari tetrol adalah 2,2 dihidroksimetil, 1,3 propanadiol. Berat molekul polyol relative rendah, lebih disukai kurang dari 500, lebih disukai di bawah 300, sangat disukai di bawah 150 (Willer dkk, 1992a; Highsmith dkk,



2002). Menurut Higsmit dkk (2002) initiator mempunyai sekurangnya 2 hydroxyl functionality, disukai antara 2-4, lebih disukai antara 2-3, mempunyai sekurangnya 2 *unhindered hydroxyl groups*. Sedangkan Sanderson dan Martins (2004) berpendapat initiator polyol lebih disukai mempunyai sekurangnya 3 *unhindered hydroxyl group* dan lebih disukai mempunyai 4 *hydroxyl functionality* seperti tetraol. Initiator diharapkan berupa cairan pada suhu lingkungan. Contoh liquid triol adalah gliserin, sedangkan solid triol berupa trimetilol propana dan butana triol, yang dilarutkan dalam pelarut yang sesuai seperti metilen klorid.

Reaksi antara katalis dan inisiator menghasilkan formasi alkoxide group dalam kolpleks katalis-inisiator. Contohnya komponen alkoxide group terbentuk pada reaksi antara boron trifluorida etherate dan 1,4 butanediol, menghasilkan PGN yang mempunyai *low functionality*. Reaksi Katalis dan initiator tidak akan membentuk produk yang mengandung alkoxide group jika gas boron trifluoride menggantikan boron trifluoride etherate, sehingga prereaksi antara katalis dan inisiator serta penghilangan potensi komponen alkoxide tidak perlu. Reaksi bisa dikontrol jika rasio mol katalis dan mol hidroksil dalam inisiator kurang dari 1:1, lebih disukai antara 0,4:1 sampai dengan 0,8:1. Jika asam proton yang digunakan sebagai katalis, ketentuan di atas tetap sama (Willer dkk, 1992a).

Reaksi polimerisasi kationik berlangsung dengan pelarut organik yang non protik, non-ether, *inert solvent*. Contohnya metilen klorid, kloroform, 1,2 dikloroetane (Willer dkk, 1992; Willer dkk, 1993; Highsmith, 2001; Anderson and Martins, 2004). Monomer (glisidil nitrat) ditambahkan ke campuran pada kecepatan dimana monomer bereaksi secepat dia ditambahkan.. Suhu dijaga antara 10-25 C, lebih disukai antara 11-17 C, sangat disukai antara 13-15 C. Lebih cepat panas diambil dari campuran, lebih cepat glisidil nitrat bisa ditambahkan pada campuran. *Hydroxyl equivalent weight* dari PGN yang dihasilkan antara 1000-1700, lebih disukai antara 1200-1600 (Willer dkk, 1992; Willer dkk, 1993).

PGN adalah polimer yang sangat viscous sehingga harus dikuring atau diikat silang dengan di dan atau poli fungsional isosianat untuk mendapatkan elastomeric binder untuk solid propellant (Willer dkk, 2003)

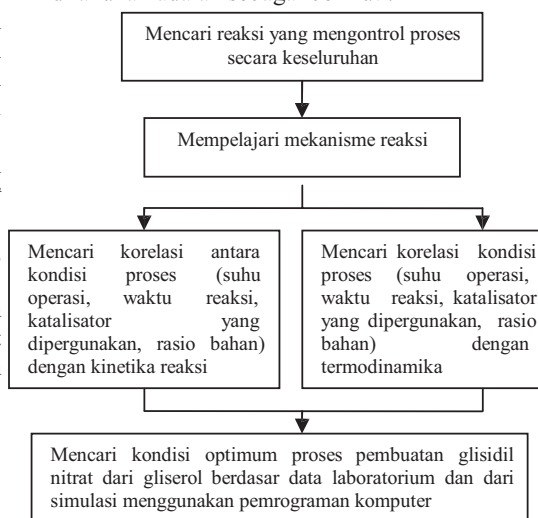
Untuk merancang pabrik poliglisidil nitrat diperlukan data-data teknis terkait mekanisme reaksi gliserol menjadi poliglisidil nitrat dan kondisi optimum proses. Oleh karena itu diperlukan eksperimen di laboratorium untuk mendapatkan korelasi antara kondisi proses dan kinetika reaksi. Data tersebut nantinya diperlukan untuk perancangan produksi PGN skala industri. Saat ini sedang berlangsung penelitian tentang poliglisidil nitrat di Universitas Gadjah Mada.

Untuk merancang proses baru ada dua macam cara yang bisa ditempuh yaitu dengan *fundamental*

*design* dan dengan *similarita*. Dalam *fundamental design* dicari data-data yang diperlukan untuk merancang peralatan. Data –data tersebut meliputi neraca massa dan neraca energi, sifat fisis, sifat kimia dan termodinamika dari bahan baku, hasil antara dan produk, kecepatan reaksi, koefisien transfer massa dan transfer panas serta parameter-parameter lainnya. Data-data teknis tentang reaksi meliputi : stoikiometri semua reaksi kimia, kisaran suhu dan tekanan reaksi, fase reaksi, informasi distribusi produk versus konversi , termasuk di dalamnya molar rasio reaktan, informasi tentang konversi versus waktu tinggal atau waktu reaksi (Douglas, 1988).

Prinsip similarita adalah menentukan korelasi antara sistem fisis yang berbeda ukuran, dan korelasi ini digunakan untuk *scale- up* atau *scale-down* proses fisis dan kimia. Teknik untuk mengekspresikan sistem fisis dalam term bilangan dari *independent variable* adalah analisa dimensi (Johnstone and Thring, 1957).

Pada penelitian ini perancangan proses dilakukan dengan *fundamental design*. Langkah yang dilakukan adalah sebagai berikut :



**Gambar 10. Skema Penelitian**

### Rancangan Eksperimen

Proses eksperimen laboratorium dilakukan sebagai berikut :

#### Tahap 1. Pembuatan 1,3 dinitro gliserol.

Reaksi pembuatan 1,3 dinitrogliserol dilakukan pada labu leher tiga yang dilengkapi dengan motor pengaduk, termometer, additional funnel dan nitrogen sparge. Ke dalamnya dimasukkan gliserol dan asam nitrat berkadar 5 % - 90% dengan rasio molar asam nitrat dan gliserol 4:1 sampai dengan 5:1. Reaksi berjalan selama 4 – 6 jam dengan suhu reaksi 0 – 25 °C. Nitrase dilangsungkan dengan keberadaan *heat sink medium* seperti metilen klorid, kloroform dan atau dikloro etana.

## Tahap 2. Pembuatan glisidil nitrat

Campuran dari reaksi tahap 1 dimasukkan dalam labu leher tiga. Larutan sodium hidroksida 30 % ditambahkan. Suhu reaksi dijaga agar berlangsung di bawah suhu 25 °C. Selanjutnya larutan didiamkan selama 30 menit dan diekstraksi tiga kali dengan eter. Fase organik yang diperoleh dikeringkan dengan magnesium sulfat kemudian dipisahkan.

## Tahap 3. Pembuatan poli glisidil nitrat

Di awal terjadi reaksi pembentukan kompleks inisiator-katalis. Initiator berupa polyol, katalisnya asam lewis dan pelarut organik berupa metilen klorid, kloroform atau dikloro etana. Glisidil nitrat dalam pelarut ditambahkan bertetes-tetes selama waktu reaksi. Selanjutnya pelarut dihilangkan dan polimer dicuci sehingga diperoleh poli glisidil nitrat.

## Kesimpulan

Untuk mempersiapkan perancangan pabrik poli glisidil nitrat, diperlukan segera penelitian untuk mempelajari mekanisme reaksi gliserol menjadi poliglisidil nitrat dan mendapatkan kondisi optimum pembuatan poliglisidil nitrat dari gliserol. Dari eksperimen laboratorium akan diperoleh korelasi antara kondisi proses dengan kinetika reaksi yang nantinya digunakan untuk menghitung tetapan perancangan yang diperlukan untuk produksi PGN skala industri. Saat ini sedang berlangsung penelitian tentang poliglisidil nitrat di Universitas Gadjah Mada.

## Daftar Pustaka

- Anderson, J.S. and Martins, L.J., 2004, Process for Making Stable cured poly(glycidyl nitrate), US Patent 6.730.181.
- BPPT, 2007, Indonesia-Jerman Jalin Kerjasama Olah Limbah CPO jadi Gliserol, [www.rri.co.id](http://www.rri.co.id), 14 Juni 2007.
- Cheun, Y.G., Cho, J.R., Kim, Y.J., and Park J.R., 1997, An Improved Synthetic Method of Energetic Poly(glycidyl nitrate) Prepolymer, *Polymer(Korea)* Vol. 21, No1, pp 7-15.
- Davis, T. 1943. *The Chemistry of Powder and explosive*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Desai, H.J., Cunliffe, A.V., Lewis, T., Millar, R.W., Paul, N.C, Stewart, M.J. and Amass, A.J., 1996, Synthesis of narrow molecular weight  $\alpha,\omega$ -hydroxy telechelic poly(glycidyl nitrate) and estimation of theoretical heat of explosion, *Polymer* Vol.37 No. 15 pp. 3471-3476.
- Douglas, J.M., 1988, *Conceptual Design of Chemical Processes*, McGraw-Hill, Inc, New York, 99-100.
- Goenadi, H.G., 2004, Harga Minyak Melonjak, Pakai Biodiesel Kenapa Tidak?, *Lembaga Riset Perkebunan Indonesia*, Departemen Pertanian, Kompas 2 Desember 2004.
- Haryanto, B., 2002, *Bahan Bakar Alternatif Biodiesel*, USU Digital Library.
- Highsmith, T.K., Sanderson, A.J., Cannizzo, L.F., and Hajik, R.M., 2001b, polymerization of Poly(glycidyl Nitrate) from High Purity Glycidyl Nitrate Synthesized from Glycerol, WO/2001/029111.
- Highsmith, T.K., Sanderson, A.J., Cannizzo, L.F., and Hajik, R.M., 2002, Polymerization of Poly(glycidyl nitrate) from high purity glycidyl nitrate synthesized from glycerol, US Patent 6.362.311 B1
- Highsmith, T.K and Johnston, H.E., 2005, Continuous Process and System for Production of glycidyl nitrate from glycerin, nitric acid and caustic and conversion of glycidyl nitrate to poly(glycidyl nitrate), US Patent 6.870.061.
- Johnstone, R.E., and Thring, M.W., 1957, *Pilot Plants, Models, and Scale-up Methods in Chemical Engineering*, McGraw Hill Company, Inc., New York, Pp. 6-12.
- Lascaray, I., 1949, Mechanism of Fats Splitting, *Ind.Eng.Chem.*, 41, pp. 786-790.
- Pagliaro, M. and Rossi, M. 2008. *The Future of Glycerol : New Usage of a Versatile Raw Material*, RSC Publishing, Cambridge.
- Paraskos, A.J., Sanderson, A.J., and Cannizzo, L.Z., 2004, Polymerization of Glycidyl Nitrate via Catalysis BF<sub>3</sub>.THF : Compatibility with the Activated Monomer Mechanism, *2004 IM/EM Technical Symposium*, San Fransisco.
- Paul, N.C., Millar, R.W. and Golding, P., 1992, Preparation of Nitroalkyl- Substituted Cyclic Esters, US Patent 5.145.974.
- Pusat Data dan Informasi Departemen Perindustrian, 2007, *Sekilas Industri Minyak Kelapa Sawit*, Sekretariat Jenderal Departemen Perindustrian.
- Sanderson, A.J., Martins, L.J. and Dewey, M.A., 2005, Process for Making Stable Cured Poly(glycidyl nitrate) and Energetic Compositions Comprising Same, US Patent 6.861.501.
- Walas, S.M., 1959, *Reaction Kinetics for Chemical Engineers*, pp. 52, 126-144, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York.
- Wibisono, K., 1982, *Arti Perkembangan Menurut Filsafat Positivisme Auguste Comte*, Gadjah Mada University Press. Cet. Ke-2, Yogyakarta.
- Willer R.L., Day, R.S. and Stern, A.G., 1992a, Process for Producing Improved Poly(Glycidyl Nitrate). US Patent No. 5.120.827.
- Willer R.L., Day, R.S. and Stern, A.G., 1992b, Isotactic Poly(glycidyl nitrate) and Synthesis Thereof, US Patent 5.162. 494.
- Willer R.L., Day, R.S., and Stern, A.G., 1993, Isotactic Poly(glycidyl nitrate) and Synthesis Thereof, US Patent 5.264 596.
- Willer, R.L. and D.K. McGrath. 1997, Clean Space Motor/Gas Generator Solid Propellants, US patent 5.591.936
- Willer, R.L. and McGrath, D.K., 1998. Clean Space Motor/Gas Generator Solid Propellants, US patent 5.801.325.